

FINE FIBROUS CELLULOSE-CONTAINING MECHANICAL MATERIAL

2. W1115-03

Patent number: JP11209401
 Publication date: 1999-08-03
 Inventor: OGIYA HIROSHI; WATABE OTOHIKO; TABUCHI MARI
 Applicant: BIO POLYMER RESERCH:KK
 Classification:
 - international: C08B16/00
 - european:
 Application number: JP19980022598 19980120
 Priority number(s):

Abstract of JP11209401

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a material having high elasticity and strength with excellent tensile strength and strain resistance, having an excellent hydrophilicity and no toxicity and providing an electric conductivity, magnetic properties, high insulating properties, a thermal conductivity, weatherability, chemical resistance or the like.

SOLUTION: A fine fibrous cellulose is contained and the content thereof is 0.01-100%. It is preferable that the material contains one or more kinds of substances selected from the group consisting of a hydrophilic polymer material, a hydrophobic polymer material, an inorganic material, a coupling agent, an adhesive, a coating material, a dye, a pharmaceutical and an antibiotic.

Data supplied from the esp@cenet database - Patent Abstracts of Japan

(19) 日本国特許 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-209401

(43) 公開日 平成11年(1999) 8月3日

(51) Int.Cl.⁶

C 0 8 B 16/00

識別記号

F I

C 0 8 B 16/00

審査請求 未請求 請求項の数32 F D (全 19 頁)

(21) 出願番号 特願平10-22598

(22) 出願日 平成10年(1998) 1月20日

(71) 出願人 593041273

株式会社バイオポリマー・リサーチ
神奈川県川崎市高津区坂戸3丁目2番1号

(72) 発明者 畠谷 浩

神奈川県川崎市高津区坂戸3丁目2番1号
株式会社バイオポリマー・リサーチ内

(72) 発明者 波部 乙比古

神奈川県川崎市高津区坂戸3丁目2番1号
株式会社バイオポリマー・リサーチ内

(72) 発明者 田淵 眞理

神奈川県川崎市高津区坂戸3丁目2番1号
株式会社バイオポリマー・リサーチ内

(74) 代理人 弁理士 阿部 正博

(54) 【発明の名称】 微細繊維状セルロース含有力学材料

(57) 【要約】

【課題】 引張り強さ、耐伸性に優れた高弾性及び高強度を有し、親水性に優れ、毒性がなく、導電性、磁性、高絶縁性、熱伝導性、耐候性及び耐薬品性等を付与することのできる材料を提供すること。

【解決手段】 微細繊維状セルロースを含有して成る高力学強度成形材料。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 微細繊維状セルロースを含有して成る高力学強度成形材料。

【請求項2】 微細繊維状セルロースの含有率が0.01%ないし10.0%である特許請求の範囲第1項記載の高力学強度成形材料。

【請求項3】 親水性高分子材料、疎水性高分子材料、金属、無機質材料、カップリング剤、接着剤、塗料、染料、医薬品及び抗微生物剤よりなる群から選ばれた1種又は2種以上の物質を含有する特許請求の範囲第1項記載の高力学強度成形材料。

【請求項4】 磁性を有する物質を含有する特許請求の範囲第1項記載の高力学強度成形材料。

【請求項5】 導電性を有する物質を含有する特許請求の範囲第1項記載の高力学強度成形材料。

【請求項6】 高熱伝導性を有する物質を含有する特許請求の範囲第1項記載の高力学強度成形材料。

【請求項7】 高耐候性を有する物質を含有する特許請求の範囲第1項記載の高力学強度成形材料。

【請求項8】 高耐薬液性を有する物質を含有する特許請求の範囲第1項記載の高力学強度成形材料。

【請求項9】 微細繊維状セルロースが離解されたものである特許請求の範囲第1項記載の高力学強度成形材料。

【請求項10】 含浸工程を経て製造されたものである特許請求の範囲第1項記載の高力学強度成形材料。

【請求項11】 コーティング工程を経て製造されたものである特許請求の範囲第1項記載の高力学強度成形材料。

【請求項12】 シートに成形されている特許請求の範囲第1項記載の高力学強度成形材料。

【請求項13】 シートが紙である特許請求の範囲第12項記載の高力学強度成形材料。

【請求項14】 糸状に成形されている特許請求の範囲第1項記載の高力学強度成形材料。

【請求項15】 布状に成形されている特許請求の範囲第1項記載の高力学強度成形材料。

【請求項16】 立体物に成形されている特許請求の範囲第1項記載の高力学強度成形材料。

【請求項17】 固定化担体素材を含有せしめた特許請求の範囲第1項記載の高力学強度成形材料。

【請求項18】 平均粒子径2.0 μ m以下の填料と微細繊維状セルロースとを水中で混合分散せしめ、凝集剤で予め凝集させて得られる、填料組成物。

【請求項19】 平均粒子径2.0 μ m以下の填料(A)と微細繊維状セルロース(B)との含有重量比率(A/B)が0.5以上2.0以下である、請求の範囲第18項記載の填料組成物。

【請求項20】 凝集剤がカチオン性高分子電解質である請求の範囲第18項又は第19項記載の填料組成物。

【請求項21】 請求項18ないし20項のいずれか一項に記載された填料組成物を紙料に添加して抄造することを特徴とする、填料内添紙の製造方法。

【請求項22】 微細繊維状セルロースを含有する懸濁液を基体上にスプレーすることを特徴とする、セルロース被膜の形成方法。

【請求項23】 懸濁液の溶媒が水である請求項22記載の方法。

【請求項24】 懸濁液の溶媒が有機物質である請求項22記載の方法。

【請求項25】 基体が紙類、布類、シート類、フィルム類又は板類である請求項22ないし24のいずれか一項に記載の方法。

【請求項26】 微細繊維状セルロースが離解処理を受けたものである請求項22ないし25のいずれか一項に記載の方法。

【請求項27】 離解処理の方法が機械的剪断力、超音波、高圧処理、酸加水分解、酵素加水分解若しくは漂白剤を用いる方法又はそれらの組合せである請求項26記載の方法。

【請求項28】 懸濁液にセルロース及び溶媒以外の第3成分を加えることを特徴とする請求項22ないし27のいずれか一項に記載の方法。

【請求項29】 請求項22ないし28のいずれか一項に記載の方法により得られたセルロース被膜に更に二次加工するセルロース被膜の形成方法。

【請求項30】 二次加工が約120℃以上で行なう熱処理である請求項29記載の方法。

【請求項31】 請求項1ないし30のいずれか一項に記載の方法により製造し得るセルロース被膜。

【請求項32】 請求項31に記載のセルロース被膜を少なくとも一層有する被覆基体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、微細繊維状セルロースを含有せしめることにより得られる引張り強さ、耐伸縮性にすぐれた高弾性及び高強度の成形材料に関するものである。この成形材料は紙その他各種シートとして利用しうるか、糸状あるいは各種立体成形物として利用することもできる。更に、本発明は填料を内添した紙の製造方法に関し、更に詳しくは不透明性および強度のすぐれた填料内添紙の製造方法に関するものである。又、本発明は、微細繊維状セルロースから成るセルロース被膜の形成方法、及び該方法によって製造し得るセルロース被膜、及び該セルロース被膜により被覆された基体に係るものである。本発明の微細繊維状セルロースは、柔組織細胞セルロース(Parenchymal Cellulose)以下「PCC」ということである。

【0002】

【従来の技術】従来の成形材料には種々のものが知られ

ており、セルロースについても繊維を糸状、シート状、各種立体成形物に利用したもののほかセルロース誘導体を一旦溶解して加工したセロファン、セルロイドなどがある。また、合成高分子材料も各種開発されており、そのなかには分子鎖を一定方向に配列してその方向の力学強度を特に高めたものもある。通常、印刷あるいは筆記用に使用される紙には、不透明性、白色度、平滑性、手触り、筆記性、印刷適正等の改良を目的として填料が添加されている。この様な填料を内添した紙の製造方法としては、水に分散したパルプに、填料を添加し、その他の紙の抄造に通常用いられる内添助剤を添加した紙料から、長網抄紙機あるいは、ツインワイヤー抄紙機等によって湿紙を形成し、乾燥する方法が従来から知られている。これらの内添填料はパルプ繊維間の密着を妨げ、散乱比表面積を増加させ、あるいは屈折率の違いによる散乱効率の増加によって、不透明性の向上をもたらすが、最近、紙の軽量化、パルプの節約、さらに高まる製品品質要求への対応などに関連して、填料をより効果的に、より多く使用することの重要性が増してきた。填料を多く含有させることにより、紙の不透明性は向上するが、その際紙の強度が低下するため、紙中での填料含有率には限界がある。填料の添加による紙の強度低下を少なくする手段としては、A.J. Hayes がペーパーテクノロジーアンドインダストリー誌、1985年4月号に記載しているような、填料をカチオン性高分子電解質で凝集後、紙料に添加する技術が知られている。また、特公昭57-13680号公報には屈折率1.45~1.65の填料を凝集させて、内部空隙の孔径が0.1 μm 以上でかつできるだけ0.1 μm に近い大きさの内部空隙を多数形成するようにした凝集粒子をパルプスラリーに添加して抄造する不透明度、白色度が高く、かつ填料の歩留りのすぐれた紙の製造方法が、更に特開昭54-116405号公報には直径0.1~0.3 μm の大きさの粒子を凝集させ、凝集粒子を乾燥パルプに対して5~80重量%含有させた、填料入り紙製品が開示されている。更には、特開昭60-119299号公報に重質炭酸カルシウムを予めカチオン変性澱粉水溶液と混合した後、紙料に添加するワイヤ磨耗を改善した抄紙法についての開示がある。

【0003】しかしながら、このような従来方法により得られる、パルプスラリー中に填料を分散し、内添助剤を加えて抄造することによる填料内添紙は、填料の含有量を増加させれば、それだけ不透明性は向上するものの、繊維間に分布する填料によって繊維間の結合が阻害され、その分強度の低下した紙になる。また、予め填料を凝集させてから紙料に添加し、抄造する技術によれば、填料の添加による紙の強度低下の程度を減少させることは可能ではあるが、その際填料を添加する目的の一つである紙の不透明性向上の程度も低下する。この様に填料による紙の不透明性と強度の変化は、相反する関係

にあり、両立させることは非常に困難である。又、バクテリアセルロース又は微小繊維状セルロースから形成されるセルロース被膜については、特願平8-229445号に記載がある。

【0004】さて、糸組織細胞、特にサトウダイコン及び柑橘類に見られる糸組織細胞の細胞壁は独特の形態を有する。サトウダイコン果内或いはその他の糸組織細胞源の非一糸組織セルロース及びその他の構造からの単離は公知の任意方法、例えば、特公平6-39482号及びEPO特許102,829号各明細書に開示されている。更に、その様な糸組織細胞のセルロース成分の分散液及び懸濁液が作られ、本発明のある実施態様の実施に有用な独特なレオロジック、化学的及び物理的挙動及び性質を有することが判明した。

【0005】セルロースはベクター1-4 D-グルコピラノース単位の線状配列よりなることが知られている。一つの集合体を形成するベクター1-4 D-グルコピラノースの鎖の配列は、セルロースの二次構造よりなる。セルロースの生来の形態においてはこの集合体はマイクロフィブリルと称される。即ち、集合体内の鎖は平行、反平行或いは複合構造で配列されてよく、それらはランダムに配列されることもあり得る。基本的セルロースのタイプが当業者により認識されているのはこの二次構造の段階においてである。この段階で観察される構造の代表的なものは、公知の結晶セルロースの形態よりなるセルロースI (より詳しくはI α , I β)、II、III及びIVである。セルロースの系統に応じて多少ランダムである低次鎖配列は非晶質セルロースよりなる。セルロースの生来の形態はタイプIIの構造領域を含有するのに対し、レーヨンのような再構成セルロースは主としてタイプIIである。生来の個々のマイクロフィブリルの寸法は主として組み立てられた特定の細胞或いは組織に特徴的な生合成オルガネラにより発生される平行鎖の数の関数である。

【0006】セルロースの二次構造よりなるマイクロフィブリルは次いで配列されて三次構造を形成することがある。即ち、各種結晶性の領域が自らの間或いは隣接マイクロフィブリル中の非晶質セルロースの領域の間に分散して各種三次構造を安定化させる強いマイクロフィブリル間会合を形成することがある。従って、フィブリル、束、シートなどの構造が三次構造を含んでなることが見られる。糸組織細胞の細胞壁は三次構造として最も良く説明される。この点に関し、サトウダイコンの糸組織細胞は、例えば、サトウダイコンにも見られる茎フィブリル或いは繊維から容易に区別される。セルロース材料の四次構造は三次構造の配列或いは組合せとして最も良く理解される。即ち、節部として知られている植物導管の束は三次構造は同様或いは同一であるにも拘らず、異なった四次構造を有するものとして同様な導管の束、木質部から区別される。同様に、糸組織細胞壁(三次構造

造)は幾分算って構築されて、例えば、サトウダイコン或いはある種の果物の柔組織細胞を形成する。四次構造は又特定の植物組織に特徴的な巨視的集合よりなるものとしても見られる。その様な構造は勿論非セルロース材料も含んでなるものである。

【0007】前記説明に鑑み、サトウダイコンその他の果実状植物組織に見られるもののような柔組織細胞の単細胞壁により表される構造は、当業者に知られている各種その他の二次及び三次構造から種類の区別されたものであることが判る。本発明において、以下において微細繊維状セルロース或いはPCCと称される柔組織細胞の細胞壁から得られたその様なセルロースが独特の物理的、化学的及びレオロジー的性質を有することが見出された。更にその様な柔組織細胞セルロースの特に水性媒体内における分散液がその他の有用な物理的及びレオロジー的性質も有する。PCCの物理化学的且つ機能的独自性はその二次及び三次構造に関連するものと考えられる。一次構造、D-グルコース分子が組み合わされて線状重合体を形成する様式は全セルロースについて同一である。一次構造鎖は互に親和性を有し、自然に自己会合して相互にそれらの秩序だった集合及び空間的配列を反映する結晶質或いはその他の段階の構造を形成する。ここにおいて、PCCがセルロースの殆どの他の形態と相当に異なり始める。ミクロフィブリル(の組立て)は、細胞の生理学的機構によりコントロールされた生合成アルガナにより形成される。低角度X線結晶解析によれば、PCCが数少ない反射面を有する極めて小寸法の秩序立った領域より構成されることを示している。PCCの二次構造要素に伴う形状は高分解、透過電子顕微鏡から現在極めて小さい寸法オーダーのミクロフィブリル構造であるように思われる。要約すると、PCCの壁形態はミクロフィブリルの絡み合った層から生ずる三次構造を反映するものである。

【0008】最後に、機能的植物組織の基礎を形成する構造の特定は、三次構造要素が他の高分子量物質例えばヘミセルロース類、リグニン類、タンパク質類等と組み合わせられていく四次構造によりなされる。柔組織細胞セルロースの製造は主として四次及び三次段階における構造を操作するものであるが、より低い次元の構造に何らかの影響を及ぼすことも予想される。これに対して、高純度アルファセルロース木材パルプからのミクロフィブリル化セルロース及び微細結晶セルロース等のその他の高度に機能的セルロースの製造はそれぞれ三次及び四次段階における構造的操作を反映するものである。即ち、各々PCCとは区別される。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、従来の成形材料を越えた引張り強さ、耐衝撃にすぐれた高弾性及び高強度の成形材料を提供することにある。本発明の別の目的は、この高力学強度に加えて親水性にすぐれた

かつ毒性上問題のない成形材料を提供することにある。本発明のまたさらに別の目的は強度の向上、粘着の防止、菌体等の漏出防止機能を有する酵素、微生物等の固定化担体に用いうる高強度成形材料を提供することにある。本発明のさらに別の目的は、高力学強度に加えて導電性、磁性、高絶縁性、熱伝導性、耐酸性、耐薬品性などを付与することにより各種利用分野においてすぐれた高力学強度素材を提供することにある。更に、本発明は填料を内添した紙の製造方法において紙の強度を低下させることなく、不透明性を向上させる填料組成物及び該組成物を使用する製造方法を提供することを目的とする。又、本発明は、上記のような優れた特性を有するPCCを被膜として基体上に形成する為の方法を提供することを目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明者らはこれらの目的を達成するべく種々研究を行ない、このPCCを含有せしめた素材を成形材料に用いることによって前記目的を達成しうることを見出し、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。すなわち、本発明は、微細繊維状セルロース(PCC)を含有してなる力学材料に関するものである。一つの実施態様によれば、PCCは約4.5より低い、好ましくは約4.0より低い、更に好ましくは4.0〜2.0のpHにおいてサトウダイコン果肉の酸加水分解によって単離することができる。この強酸性条件は室温より高い温度において及びサトウダイコン果肉からペクチン及びアラビノガラクトンを遊離させるのに実質的に十分な時間維持される。約125℃より高い温度が用いられるのが好ましい。PCC単離のための一つの好ましい方法に従えば、水性スラリー中のサトウダイコン果肉を濃硫酸で約2.5のpHに酸性化し、160℃において約120秒間加水分解する。もう一つの手法に従えば、石灰灰処理柑橘類果肉をHC1で約2.2のpHに酸性化し、約165℃において約170秒間加水分解する。又当業者により理解されるように、PCCを得るために広い組合せのpH、反応時間及び温度が満足できるものである。

【0011】サトウダイコン果肉その他の柔組織細胞含有植物材料からのPCCの単離は又強アルカリ性条件下においても達成される。即ち、高(強塩基性)pH、比較的高温度、及び比較的短い反応時間の組合せが、その様な単離に用いられる。この高温、短時間における強アルカリ性pHの組合せは実質的劣化なしにその様な植物材料からのヘミセルロース成分の共生成が望ましい場合にそれを可能にする。ある応用においては、PCCとヘミセルロースの共単離が望ましい場合がある。この点に関し、この加水分解は約8.0より大きいpHが用いられるのが好ましい。更に約9.0〜約13のpHを用いるのがより好ましく、約10.5〜約12のpHを用いるのが更に一層好ましい。

【0012】pH、時間及び温度の組合せは、本発明の趣旨から離れることなく、当業者により変えられてよい。当業者はその様なパラメータの変化を用いて、本発明により製造されるヘミセルロース材料の全生産高を修正し、又それにより各種植物ガムが配合されることを理解するであろう。本発明のアルカリ性加水分解を用いるある種の実施態様の実施に従えば、実質的な劣化なしにヘミセルロース成分を単離するのに実質的に十分な時間及び温度の条件が用いられる。この点に関して当業者は、ペクチンとして存在するヘミセルロース成分が塩基性条件下において迅速にペクチン酸の塩に加水分解されることを理解するであろう。その様なペクチン酸材料はPCCと共に望ましい組合せに導く有用な植物ガムその他の材料を含んでなり得るものである。

【0013】PCC或いはヘミセルロース成分を単離するためのサトウダイコン果肉その他の柔組織細胞含有材料の酸性或いは塩基性加水分解はそれに関連して物理的剪断を用いることにより著しく容易にされる。加水分解がPCCのフィブリル化を最大にするように物理的剪断と共に行われるのが好ましい。この点に関して、物理的応力付与或いは剪断が柔組織の細胞間組織の破壊を助け、ヘミセルロースの遊離を容易にするものと思われる。その様な物理的剪断を行うために各種装置が用いられる。即ち、一実施態様に従えば、柔組織細胞含有材料のスラリーを高圧、高圧において、所望pHにおいてひとつ以上の出口オリフィスに通過させる管状反応器が用いられる。スラリーを次いでより低圧の領域中にオリフィスを通してスプレーする。その他の形態の機械的剪断も又柔組織細胞セルロースの単離後或いは反応器排出時に直ちに用いられる。ある種の実施態様については、剪断は細胞組織間の実質的破壊を起こし、壁のフィブリル化を誘発するのに役立つ超音波、衝撃排出或いは任意のその他の技術により達成されてよい。

【0014】物理的剪断をサトウダイコン果肉その他の植物材料の加水分解と同時に或いはそれに引き続く短時間後に用いるのが最も便利である。即ち、「ブローダウン」出口オリフィスを有する管状反応器又はオスターブレンダー等の攪拌装置が便利及びコストを考慮すると好ましい。しかしながら、別々の工程において加水分解及び物理的剪断を用いることも可能である。即ち、植物材料を前記pH、時間及び温度の条件下に加水分解し、非加水分解条件下に貯蔵してから例えば高剪断装置内におけるバッチ式物理的剪断にかけてよい。その他の加水分解/物理的剪断方式の修正も又当業者には明らかであろう。前記物理的剪断と組み合わせられた加水分解は又柔組織細胞含有植物材料、特にサトウダイコン及び柑桔類果肉から柔組織細胞セルロースを遊離させるのにも役立つ。使用済みサトウダイコン果肉及びその他の材料における柔組織細胞セルロースよりなる柔組織細胞壁とその他の形態のセルロース間の各種形態の結合は加水分解と

物理的剪断の組合せにより破断されるものと思われる。こうして得られる材料は固体及び液体成分を有するものである。固体及び液体物質の分離後通常更に加工が行われる。固体物質は導管束、繊維等のその他のセルロース破片と混合された粗製柔組織細胞セルロースとして見られる。加えて、その他の固形成分が存在してよい。粗製柔組織細胞セルロースは次亜塩素酸塩、過酸化水素或いはその他の物質等の漂白媒体と接触させて漂白するが、或いはその他分散液により適したものにされるのが好ましい。この漂白工程は機械的分類及び引き続く非柔組織細胞残渣からの実質的に純粋な柔組織細胞セルロースの単離を容易にする。

【0015】柔組織細胞セルロースは幾つかの独特な性質を示す。例えば、水中約0.5〜2重量%のPCCの低固形分スラリーは高剪断ホモジナイズ化後安定な均質な懸濁液を形成する。高剪断は部分的に壁構造をフィブリル化して表面からのマイクロフィブリルの膨張及び収縮を引き起こしてマイクロフィブリルの「拡張」或いは「髪状」膜の集合を形成する。この懸濁液はおそらくこの様にして得られたフィブリル化PCCの小板状形態の物理的絡み合い及び粒子間会合により有益なレオロジーを有する。即ち、フィブリル化PCC懸濁液は高い静止粘度を有し、チクトロピーの且つ擬塑性特性を有する。PCC分散液の溶液レオロジーは擬塑性でありハイドロコロイド懸濁液の特徴を有する。PCCの拡張小板構造が分散剤の独特の溶液レオロジーを担うものと思われる。高度に水和した小板は水と密度を同様にすることができ、重力的に安定した懸濁液を形成することができる。水和PCCの正味の形状は伸長した楕円体のそれであるが、形状には相当の不均一性がある。単離膜の平均の主たる寸法は20〜100ミクロンであり、膜厚は数百Åである。中程度の剪断範囲(10〜100s⁻¹)においては、PCCの粘度挙動は通常コロイド状分散液を特徴付けるために用いられるビンガムプラスチックモデル、即ち指数法則により近似することができ、PCCにより示される程やかなチクトロピー挙動はそれぞれ放置時、或いは混合時にゲル構造或いは流体力学的配列を形成する時間依存性移行緩和より生ずるものである。小板状態は極めて剪断に対して耐性を有し、極端な温度、塩類或いはpHによっては影響を及ぼされない、2% w/w を越えるPCC濃度においては、粒子間相互作用が溶液レオロジーに影響を及ぼす要因を支配しはじめ、粘度が迅速に増大する。4% w/w ではPCCはゲルを形成し得る。

【0016】柑桔類果肉から単離されたセルロースはサトウダイコンから得られたものとは若干異なる。柑桔類PCCの形態は主として膜上であるが、大きさに相当な不均一があり、大部分の粒子は100メッシュ篩を通してスプレーすることができない。これは、比較的均一な粒径を有し、及び繊維成分は別に容易に100メッ

シュシを通してすずぎを行なうことのできるサウダコンからのPCCとは対照的である。柑橘類果肉セルロースは膜形成性PCCであり、同様なホモジネートレオロジーを示す。水の存在下においては、膜微小板は水素結合により強く会合する。膜間相互作用はフィブリル化小板構造の高表面積対容量比により乾燥時に非常に有効である。水素結合相互作用の量及び効率に於いて乾燥PCC膜は極めて再水和が困難なことがある。ある種のセルロースエーテル類等の混入が容易に再水和可能なPCCの調製に有用なことが判明した。

【0017】このようなPCCを一旦離解すること力学強度を高めるうえで有効である。離解は既に述べた機械的な剪断力を利用して行なえばよく、例えば回転式の離解後あるいはミキサー等で容易に離解できる。本発明の高力学強度成形材料は、シート状、糸状、布状、立体状など各種形状に成形することができる。シート状にする場合には、PCCを必要により離解してから層状にし、これを必要により圧搾して乾燥すればよい。圧搾によって面配向したものが得られるほか、圧搾を加えることによって面配向するとともにさらに一軸配向したシートを得ることができる。離解及び/又は圧搾を終了したシートの乾燥は適当な支持体上に固定して行なうことが望ましい。この支持体へ固定することによって面配向度がさらに高まり、力学強度の大きなシートを得ることができる。支持体には例えば網状構造をもった板、ガラス板、金属板などを利用できる。乾燥温度はセルロースが分解されない範囲であればよく加熱乾燥法には凍結乾燥法も利用できる。このようにして得られたシートは第1図に示すように、フィブリルがランダムにからみ合った構造をしている。そして、X線回折像によると圧搾したものは面配向しており、圧搾も加えたものは面配向と同時に一軸配向もしている。シートの弾性率は通常10〜20GPa程度である。シートの厚さは用途に応じて定められるが、通常1〜500 μ m程度である。

【0018】シートには各種の添加剤を加えることができる。例えば、各種の高分子材料の溶液（水性又は非水性）、エマルジョン、ディスパーション、粉体、溶剤物等を加えることにより、その添加物の特性に応じて、強度、耐水性、耐薬品性、耐水性、脱水性、静電防止性等の幾つかを付与することができる。アルミニウム、銅、鉄、亜鉛などの金属又はカーボンを粉末状あるいは糸状で加えれば導電性及び熱伝導性を高めることができる。また、酸化チタン、酸化鉄、炭酸カルシウム、カオリン、ベントナイト、ゼオライト、雲母、アルミナ等の無機質材料を加えればその種類に応じて耐熱性、絶縁性を改善し、あるいは表面に平滑性を付与することができる。低分子有機質あるいは接着剤を加えることによって強度をさらに増すことができる。フタロシアニン、アゾ化合物、アイ、ベニハナなどの色素で着色してもよい。着色にはそのほか各種の塗料、染料、顔料を利用す

ることができる。医薬品、殺菌剤を加えることによってメディカルシートとして利用することもできる。また、水、極性溶剤、非極性溶剤、油などに吸収する物質をシートに加えることもできる。例えば、アクリル酸ソーダ系の吸水性高分子や、ウレタンフォームのような吸着性の物質を加えてシートにすることもできる。以上のような成分を複数加えて複合シートを形成してもよい。これらの混練物、添加剤の添加量は、最終製品の9.9%以下で目的の物性が得られる適当な量を加えられる。これらの添加時期は同うところではなく、PCCの離解物に加えてもよく、また乾燥後に加えてもよい。さらに、培地中あるいは培養物に加えてもよい場合もある。添加方法は混合のほか含浸によってもよい。このようなシートには他の物質の層を積層することもできる。積層物はシートの使用目的に応じて適宜選択される。前述の混練物あるいは添加物のなかから選択することもでき、例えば耐水性の付与のために各種高分子材料をコーティングすることができる。紙として利用する場合には、PCCを離解後抄紙して乾燥すればよく、それによって引張強度、耐伸縮性等にすぐれたとともに化学的に安定で吸水性、通気性にすぐれた高弾性及び高強度の紙を得ることができる。抄紙をする前に、微細繊維状セルロース単独、あるいは、前記の微細繊維状セルロースと複合化しようとする物質を適当な液体、例えば、水、極性溶剤、非極性溶剤などに懸濁してから常法に従って抄紙すればよい。さらに、必要に応じて、このようにしてできたシートに、種々の物質を噴霧や塗布などの方法で被覆することもできる。逆に、種々のシートや成形物の表面に微細繊維状セルロースの懸濁液を噴霧や塗布することによって、複合化材料を得ることも可能である。この場合、製紙に使用される通常の混練物、処理剤等を利用することができ、また、前述の混練物、添加剤のなかから選択して加えることもできる。

【0019】近年電気絶縁紙、耐熱紙、難燃紙等の要求が高まり、非セルロース繊維を使用した合成紙、無抄紙等が作られるようになった。これを湿式法で作ろうとする場合には、非セルロース繊維が水素結合を行なわないため、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリアリレートニル、芳香族ポリアミド等の繊維の如くバルパ化された繊維が得られる場合を除いて、セルロースパルプを添加して抄紙を行なう必要がある。この場合には出来る限りバルパ量を少なくして絶縁性、耐熱性、難燃性を向上させることが要求される。しかし、一般に使用される木材バルパを混抄する場合には、添加量は20〜50%に達し、目的が充分に達せられない。しかるに、木材バルパの代りにバクテリアセルロースを用いることにセルロース量を大幅に減少させることができ、絶縁性、耐熱性、難燃性にすぐれた紙を得ることができた。従って本発明の高力学強度成形材料はこれらにも有効である。

【0020】また、光架橋性ポリビニルアルコールは従来の光架橋性樹脂と比較して生物に対する親和性がよいといわれており、酵素、微生物等の固定化剤の用途がこれによりさらに向上すると考えられている。また、印刷の原版を製作するときに使用されるフォトレジストは、基板状に樹脂を塗り、これに印刷すべき図案等を投影して光架橋を起こさせて樹脂を硬化させ、未硬化樹脂を洗い流して印刷原版を製作するものであるが、水溶性であるこの光架橋性ポリビニルアルコールはフォトレジストにも従来の油性のものに比べて安価で洗浄が容易という利点を有しており、応用が期待されている。しかし、これらの場合に水によって光架橋性ポリビニルアルコールが膨潤し架橋構造が破壊されてしまうという問題があった。しるかにPCCを加えることによってこの膨潤を阻止することができる。糸とする場合には、例えばPCCの離解物を洗浄、乾燥した後、ジメチルアセトアミド/塩化リチウム系溶液等に溶解し、溶解物を水又はアルコール類、ケトン類、ジオキサン、テトラヒドロフラン等のセルロースが不溶でセルロースの溶液が可溶な凝固液を用いて紡糸すればよい。布とする場合には、この糸を用いて常法により織り上げればよい。立体物にする場合には、PCCに各種プラスチックを混練し、あるいはさらに積層することによって目的の成形品とする。これは例えば各種FRP製品あるいは炭素繊維製品などに代替しうるものである。

【0021】固定化担体としては従来、寒天、カラギーナン、アルギン酸、ゼラチン、コラーゲン、ポリアミノ酸、光架橋性樹脂、ポリアクリルアミド及び各種樹脂等が用いられ、ポリ塩化ビニリデン、ポリエステル等の網、繊維を補強材としてこれらの担体に混合することにより、強度の向上と剥離の防止がはかられてきた。ところがこの固定化物においては、補強材より担体が大きくなって単位面積当たりの表面積が減少し、担体内の基質拡散が阻害されたり、担体に固定化される酵素、生体由来物質、触媒、その他の反応性物質（以下「活性成分」という）の濃度が相対的に減少したりして反応速度や反応収率が低下するという問題があった。又、活性成分が固定化担体から漏出するために長期間あるいは繰り返し使用すると、次第に活性が低下していくという問題があり、従来のポリ塩化ビニリデン、ポリエステル等の補強材を加えても、活性成分の担体からの漏出を防ぐことは困難であった。従来の固定化担体の内、非常に弱いゲルの一例である光架橋性ポリビニルアルコールの6%水溶液を架橋させたものを固定化担体として用いる場合には、水によって膨潤が引き起こされる為に固定化担体が破壊されるという問題もあった。

【0022】これらでの固定化担体補強材に代えて、PCCをそのままの状態や、離解し、あるいはこれらの物をさらに乾燥して用いることにより、上記の問題点を解決して従来にない高強度な固定化担体を得ることがで

きる。このような固定化担体を製造するには次のような方法がある。基本的には、該バクテリアセルロースと、下記の固定化担体素材を混合してからゲル化、重合又は成形させればよい。又、必要に応じて、この混合時に固定化目的の活性成分を一緒に加えて固定化してもよいし、固定化担体を製造後活性成分を固定化してもよい。担体素材としては、PCCと混合可能なものであれば特に限定されないが、例えば、アガロース、デキストラン、セルロース、セルロース誘導体、アルギン酸、アルギン酸塩、キチン、キトサン、コラーゲン、アルブミン、アミノ酸ポリマー、ポリスチレン、ポリアクリルアミド、タンニン、シリコンゴム、カゼイン、寒天、カラギーナン、ポリウレタン、ポリ-2-ヒドロキシエチルメタクリル酸、ポリビニルクロリド、ポリジメチルアクリルアミド、光架橋性樹脂、ポリエチレングリコール誘導体、ポリプロピレングリコール誘導体、ポリブタジエン誘導体、コロジオン、ナイロン、ポリウレア、シリカゲル、シリコン誘導体、フェニルシロキサン、フィブリン、硝酸セルロース、炭化水素、リン脂質、リン酸カルシウムゲル、フェノキシアセチル化物、グリコマンナン等を利用できる。

【0023】固定化担体の製造方法について述べると、担体素材を適当な溶媒で溶液とし、又は溶融状態とすることによって流動性を持たせてから、PCCを添加し、これをゲル化させれば固定化担体を得られる。ゲル化の方法は、担体素材によって千差万別であるが、例えば、アルギン酸ナトリウムの場合は混合後塩化カルシウム溶液に入ればよいし、寒天の場合は温度を下げればよい。PCCが離解された状態、あるいはこれを凍結乾燥や臨界点乾燥等の方法によって得られる繊維状の形態を残したままの乾燥状態の場合には、これらPCCと担体素材とを、前記のような含浸とはことなり、通常の方法で混合を行なうからゲル化、重合又は成形することにより固定化担体を得られる。固定化担体のPCCの濃度は0.01%～99%、好ましくは0.1～2%程度がよい。

【0024】以上のような方法で得られた固定化担体の形状は、反応の種類や方法に従って自由に選択可能である。例えば、カラムにためたり、攪拌槽に入れたりする場合はじゅう玉状に加工すればよいし、必要に応じて棒状や膜状にしてもよい。離解したPCCを担体素材と混合させてからゲル化、重合又は成形させることにより固定化担体を製造する場合には、従来と同様の方法で固定化された活性成分は酵素、微生物、生体由来物質、触媒、その他の反応性物質であり、一般に用いられるものであればよい。そのほか、必要に応じて動物細胞、植物細胞等を固定化してもよい。このようにして得られた固定化物は微生物や酵素を用いた医薬、食品等の有用物質

の生産に利用できる。又、分析及び工業生産工程におけるバイオリアクターとしても利用できる。又、触媒及びその他の反応性物質はPCCと共存できかつ通常の化学反応等に用いられる有機及び無機物質であればよい。これらのものはカラムに充填し、反応床として使用することもできるし、各種クロマトグラフィにも利用できる。一方、粒径、サイズを選択することにより、物理的に目的物質を分離選択又は精製することに固定化担体を用いることもできる。

【0025】又、本発明者らは填料を内添した紙を製造するに当たり、前述のような種々の問題を解決するために鋭意検討した結果、填料と微細なPCCとで予め凝集塊を形成させておくことにより強度を低下させることなく不透明性を向上させることができることを見出し本発明を完成した。すなわち本発明は平均粒径2.0 μm 以下の填料とPCCとを水中で混合分散せしめ、凝集剤で予め凝集させて得られる填料組成物、及び該填料組成物を紙料に添加し、抄造することと特徴とする填料内添紙の製造方法である。本発明の填料としては、平均粒径が2.0 μm 以下のタルク、クレイ、二酸化チタン、沈降性炭酸カルシウム、重質炭酸カルシウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、水酸化アルミニウム、活性白土、合成シリケート、カオリン、焼成カオリン、プラスチックピグメント等の紙に通常使用される填料を単独又は混合して使用することができる。平均粒径が2.0 μm を越える填料では十分な不透明性と強度が得られない。本発明における平均粒径とは、填料の水分分散液を5分間超音波分散器にて分散後、光透過式粒度分布測定器(SKN式、セイシン企業社製)にかけ得られる粒度分布曲線を用い、求めた累積重量パーセントが50%に相当する粒子の直径である。

【0026】本発明で使用するPCCは離解処理したものが好ましく、離解は後述の方法で行うことができる。本発明における凝集剤としてはカチオン性高分子電解質のうち、分子量10万以上のカチオン性ポリアクリルアミド、カチオンでんぷん、カチオン性グアーガムなどを使用することができる。なお、その添加量は使用する填料およびPCCの種類により異なるが、0.01重量パーセント以上10.0重量パーセント以下が適当である。更に、これらのカチオン性高分子電解質と複合体を形成し凝集を強化するようなアニオン性高分子電解質、例えばアニオン性ポリアクリルアミド等、あるいはアニオン性無機微粒子、例えばコロイダルシリカやベントナイト水分散物、更にあるいは両性の高分子電解質や両性の無機微粒子水分散物等を併用することによって、填料とバクテリアセルロース離解物との凝集物とすることも可能である。

【0027】本発明の平均粒径2.0 μm 以下の填料(A)とPCC(乾物換算)(B)との含有比率(A/B)は、重量で0.5以上20.0以下が好ましい。

(A/B)が0.5未満の場合は所要の紙の強度に対して十分な不透明性向上効果が得られず、(A/B)が20.0を越えると不透明性を満足させること、紙の強度が低下する。本発明における填料内添紙には、通常抄紙で用いられる添加剤、例えばサイズ剤、消泡剤、スライムコントロール剤、染料、着色顔料、蛍光剤、乾燥紙力増強剤、湿潤紙力増強剤、脱水性向上剤、及び歩留り向上剤等を必要に応じて含ませることが出来る。また、本発明の填料内添紙の表面にでんぷん、ポリビニルアルコール、各種表面サイズ剤等を塗抹することも可能である。

【0028】填料とPCCとを予め凝集させた後、紙料に添加し抄造することにより、不透明性及び強度のすぐれた填料内添紙が製造出来る理由としては、填料のみを凝集させると光の散乱に有効な界面が著しく減少するが、填料とは屈折率が異なり、かつ微細なPCCを填料とともに凝集させるため、光の散乱に有効な界面を減少させることの少ないことが考えられる。また填料が凝集塊として繊維間に保持されるため、繊維間の結合を阻害する微細な填料が少なく、強度の低下が減少すると考えられる。

【0029】更に、本発明は、PCCを含有する懸濁液を基体上にスプレーすることを特徴とする、セルロース被膜の形成方法に係わる。スプレー操作は適当な時間及び間隔で連続的又は断続的に実施することができる。懸濁液は、水、又は、極性溶剤等の有機物質を溶媒とすることができる。又、スプレーした後の乾燥は、従来公知の適当な方法、例えば風乾等の自然乾燥、熱処理又は赤外線、マイクロ波等を利用した乾燥機等を使用して実施することができる。本発明は、更に、以上の方法により製造し得るセルロース被膜に係わる。本発明のセルロース被膜は、PCCの各種特性に応じて、基体表面に親水性又は疎水性を付与したり、基体表面の腐食を防止する他、基体の内部損失を増大させ、更には基体の各種強度を向上せしめることができる。従って、本発明はこうして得られる被膜に、種々の目的に応じて更に化学処理、熱処理等の二次加工を施すセルロース被膜の形成方法にも係わる。このような二次加工をすることにより、被膜の強度等のその表面特性を変化させ、例えば、耐水性を被膜に付与させることもできる。熱処理は約120°C以上、好ましくは約130°Cないし約200°Cの範囲で、通常、約5分ないし約60分の範囲で実施する。熱処理は、スプレー後の乾燥と同一の装置及び方法にて、温度条件を変え等して実施しても良い。

【0030】また、本発明は、本発明のセルロースの被膜を少なくとも一層有する被覆基体にも係わる。この基体は本発明被膜の他に、他の方法で得られたセルロース被膜又は他の物質から成る被膜を更に有していても良い。本発明方法で被覆しうる基体としては、あらゆる種類の物質が考えられるが、例えば、各種紙類、不織布等を含む布類、木板及びプラスチック製及び金属製の板

類、並びにプラスチック製のシート及びフィルム類、更にこれらから成る複合基体、更には植物の葉及び茎等の表面又は動物及び人体の皮膚等の表面を挙げることができ。

【0031】スプレー操作自体は従来のスプレー装置を使用して行うことができる。即ち、スプレーの具体的な方法としては、例えば、加圧ノズルによるもの、2流体ノズルによるもの等があるが、ノズル方式のものは、2流体ノズルの方式のものに比べて粒子が粗粒となる。噴霧のさせ方は、目的に応じて適宜選択することができる。また、スプレー時の平均粒径に特に制限はないが、平均粒径が約100 μ m以下であるものが好適に使用される。本発明で得られるセルロースの被膜の厚さは、一定面積にスプレーをする量によって調整することができる。その範囲は通常、0.02 μ m～数cm以上である。本発明方法にあつては、セルロースの被膜をスプレーによって形成する為に、ロール又はハケ等を使用して基体上にセルロースを塗布した場合に比べて、斜面等のあらゆる状態にある基体上にも均一な被膜層を容易に形成することができる。

【0032】本発明方法に於いてPCCは離解処理を受けたものであることが好ましい。PCCの離解現象は、機械的外力等によってセルロース内部に発生した応力が、これを変形・破壊することによる現象と考えられる。従つて、PCCの離解処理は、PCCに機械的外力を与えることにより行なえる。更に酸加水分解、酵素加水分解及び漂白剤によつても離解処理を行なうことができる。ここでいう機械的外力とは、例えば、引っ張り、曲げ、圧縮、ねじり、衝撃及び剪断等の応力が挙げられるが、一般的には圧縮、衝撃及び剪断応力が主体である。実際にこれら機械的外力をPCCに与える場合は、例えば、ミキサー、ポリトロン又は自動超音波粉碎機のような超音波発振機等を使用することで行なうことができる。

【0033】ミキサーによる離解処理においては、機械的外力は攪拌羽根とPCCが衝突することによる衝撃力と、媒体の速度差によるズレ現象によつて発生する剪断力とが主体となる。ポリトロンによる離解処理においては、機械的外力はPCCが外歯と内歯に挟まれることによる圧縮力、高速に回転する歯とPCCが衝突することによる衝撃力、静止している外歯と高速に回転する内歯の隙間に存在する媒体に発生する剪断応力が主体となる。超音波粉碎機による離解においては、機械的外力は超音波発振部の発振により媒体中にキャビテーション（空洞現象）が連続的に発生し、局部的に生じる著しい剪断応力が主体となる。本発明の離解処理は、PCCに一定の負荷（機械的外力）を与えることができれば、上記具体例以外のいかなる方法でも行ない得る。その他の離解処理条件は当業者が適宜選択することが出来る。更に、所定の目開きを有するスクリーンで篩い分けすることもできる。

【0034】PCCを含有する懸濁液中に、水以外の第3成分を予め加えた後、これをスプレーすることにより、乾燥の際に形成される微細繊維間の水素結合を防止し、被膜の多孔度（空隙等）を調整することができる。第3成分は、被膜の多孔度の調整に加えて、本発明のセルロース被膜の使用目的により、当該業者によって選択されるものである。固体成分、低分子可溶成分、高分子成分などを組み合わせて用いることもある。例えば、製紙分野において無機粉体シートを作成する際に、PCCの無機粉体の結着特性と、無機粉体の機能（例えば、磁性粉など）を、できた無機粉体シート表面で効率よく発現させるためには、原料となる本発明の被膜は、PCC離解物、磁性無機粉体、アクリルアミド（凝集剤）、カチオン化澱粉（糊料）を、例えば、100:15:1:3程度の比率で混合して用いられればよい。また別な例として、食品分野で光沢増強剤として用いる場合には、キシロブカルン、食塩、シュクロースなどを、例えば、10:5:50の比率で、組み合わせで用いる場合がある。特に、食品に用いる場合に無味、無臭、無色、無害のものが求められる場合には、第3成分としては、可食性可溶性の高分子が望ましい。更に、被膜の表面を疎水性にする為に第3成分としてポリスチレンラテックス等を添加したり、又、第3成分として、各種薬剤成分を加えることも可能である。これら第3成分の添加量は、当業者であれば物質の種類等に応じて適宜選択することができ、通常PCCの重量に対して2～1,000重量%である。又、これらの第3成分は、セルロースの懸濁液中に予め混合させる他にも、別途、他の方法によつて基体上に適用することもできる。

【0035】

【発明の実施の形態】以下、実施例を参照しながら本発明を詳しく説明する。尚、これらの実施例は本発明の範囲を何等限定するものでないことは当業者には明白であろう。

実施例1 砂糖大根（ビート・バルバ）からのPCCの単離

サトウダイコン（ビート・バルバ）の搾りかす300gを十分量の水でよく洗浄した上で、乾燥重量換算で40g相当を1000mlの2%水酸化ナトリウムに懸濁した。懸濁したものを500mlずつにおいて、オスターブレンダーを用いて、10分間、最高回転で破砕した。これを80℃、2時間攪拌した。この後、この懸濁液を、200メッシュの伊布を通して吸引濾過し、十分量の水で水洗した。得られた湿潤物を再び上記と同様に水酸化ナトリウム溶液中での洗浄と水洗を繰り返した。この湿潤物の乾燥重量で8g相当を水500ml中に入れ、80℃で攪拌し分散させた。分散液に亜塩素酸ナトリウム3gを添加し、更に水酢酸0.6mlを添加して1時間80℃を保持して漂白した。この漂白工程を3回繰り返した。室温まで冷却してから吸引濾過し、更にブレンダー漏斗上で

十分量の水で水洗し、湿潤状態のPCCを得た。サトウダイコンの搾りかすを乾燥したものについても同様の操作で精製洗浄を行い、湿潤状態のPCCを得た。これらの湿潤状態のPCCから0.5%の懸濁液を調製し、オスターブレンドを用いて、最高回転で250mlの容量で、所定時間離解した。得られた離解物を以下の各実施例に用いた。

【0036】実施例2

ノボロイド繊維（郡栄化学工業製・商品名カイノール繊維KF0203、 $\phi 14\mu\text{m}$ 、3mm長）に対し実施例1で調製したPCC（実施例2以降に於いても同様）を添

加し、坪量 60g/m^2 のシートをTAPPI法により抄紙した。（TAPPI standard T205m-58）また、比較のため通常の木材パルプ（LBKP）を高度に叩解したもの（CSF245ml）とカイノール繊維との混抄紙も作製した。これらのシートの裂断長を自動記録式引張試験機で測定した。結果は次表の如くになった。尚、以下の表1～表5に示される混合割合（部）は、各成分を乾物換算したときの重量部である。

【0037】

【表1】

	裂断長
カイノール 95部PCC 5部	0.30km
" 90部 " 10部	0.65km
" 80部 " 20部	1.35km
カイノール 90部N.U.SP 10部	0.09km

【0038】PCCの使用により、少量の添加で抄紙が可能となり、また強度も大となった。通常のパルプ使用の場合には、10部以下の使用では抄紙不能であった。

【0039】実施例3

カーボン繊維（東レ・トレカT008） 3mm長 PCC	95部 5部	裂断長 0.14km
カーボン繊維（同上）6mm長 PCC	90部 10部	" 0.65km
アルミナ繊維 PCC	90部 5部	" 0.20km

【0041】いずれの場合にも5～10%の添加で抄紙が可能であった。

【0042】実施例4

PCCをTAPPI法により抄紙した、このものの引張試験法で測定したヤング率は、 6.5GPa であった。また、疎水性を向上させ、微細粒子の歩留りを向上させる目的でポリアミドエポキシ樹脂ヒドリン樹脂（デック・ハーキュレス社製カイメン557H）5%（固形分比）を添加し、抄紙した。この紙のヤング率は 6.9GPa であった。いずれの場合も高強度の紙が得られた。

【0043】実施例5

木材パルプ（LBKP）（CSF 600ml）に対しPCCを加え、さらに硫酸アルミニウムを5%（固形分比）を添加して抄紙した紙の特性は次の通りであった。

【0044】

種々の無機繊維を使用し、PCCとの混抄紙を作製し、断長を測定した。結果は次表の通りであった。

【0040】

【表2】

【表3】

LBKP 100部	裂断長 2.30km
LBKP 80部 PCC 20部	" 3.81km
LBKP 100部	$E=0.99\text{GPa}$
LBKP 80部 PCC 20部	$E=2.12\text{GPa}$

【0045】PCCの添加により紙強度が向上した。

【0046】実施例6

木材パルプ（LBKP）（CSF 600ml）に対して離解したPCC

を加え、TAPPI 法により抄紙した。この紙にフェノール樹脂を含浸させて風乾し熱プレス加工によりフェノール積層板を作製した。積層枚数は5枚とした。また、比較のために木材バルブのみによるフェノール積層板も同様に作製した。これらのフェノール積層板をダンベル1号

型 (JIS K - 7113) に成型し、自動記録式引張り試験機により物性を測定した。結果を表4に示す。

【0047】

【表4】

	伸び(%)	強度	ヤング率GPa
L B K P 98部 P C C 2部	4. 7	7 2 0	3 1. 0
L B K P 100部	4. 4	6 6 0	2 9. 8

尚、強度は kg/cm^2 の単位で示す。

【0048】PCCの使用によりフェノール積層板の強度が向上した。

【0049】実施例7

ゼラチン(宮城化学)、PCCを離解した物を下記の表に示した組成にて混合した。この混合液にさらにPCCを濃度0.5%となるように混合してから、次いで特開昭59-66886号公報に記載されている方法に従い、トランスグルタミナーゼをゼラチンmgに対して0.1ユニット加え25℃に1時間放置してゲル化させた。ゼラチン及び補強材としてPCCを添加したゼラチンの破壊強度を測定した。測定は、前述のゼラチン溶液を直径2.2cmの円筒形のプラスチック容器の中でゲル化させた後に、レオメーター(不動工業社、NRM 2002J)にセットし5mmφのアダプターを直接ゲルに侵入させたときの最大荷重を破壊強度として表わすことにより行なった。結果を表5に示す。

【0050】

【表5】

ゼラチン濃度 (%)	PCC添加濃度 (%)	破壊強度 (g)
12.5	0	80
12.5	0.5	136
12.5	1.0	190

【0051】実施例8

ビーターによりカナダ標準硬度で500mlまで叩解した広葉樹クラフトバルブスラリーを調製した。これとは別に粒子径1.0μmの沈降性炭酸カルシウム(A)と実施例1で調製したPCC離解物(B)を重量比率(A/B)で10/1、固形分濃度10%で水中に分散混合後、予め加熱溶解した陽性澱粉(王子ナショナル社製商品名Cato2)を沈降性炭酸カルシウムとPCC離解物の総重量に対し、固形分で1%相当量、添加攪拌し、本発明の填料組成物である凝集物のスラリーを得た。次いで先に調製したバルブスラリー(バルブ固形分で10

0部)に対し上記凝集物を固形分で、45部添加した。このスラリーから坪量60g/m²の紙を手抄し、湿紙に1.0kg/cm²の圧力をかけて搾水したのち、80℃の平坂ドライヤーで10分間乾燥し、実施例8の試料を得た。得られた試料を95℃で灰化し填料含有量を計算した。この試料の填料含有率は20%であった。

【0052】比較例A

実施例8の凝集物の代りに平均粒子径1.0μmの沈降性炭酸カルシウムの固形分濃度10%の水分散液に、実施例8と同じ陽性澱粉を炭酸カルシウムの重量に対し0.5%添加して凝集物を得た。実施例8で使したと同じバルブのスラリーにバルブ固形分100部に対し、凝集物を固形分で41部添加し、次いで実施例1で調製したPCC離解物を4部添加した。次いで上記陽性澱粉溶液を固形分で0.23%添加し実施例8と同一の方法で手抄し、試料を得た。この試料を比較例Aとする。この試料の填料含有率は20%であった。

【0053】比較例B

実施例8と同じバルブスラリー(バルブ固形分100部)に、実施例8で用いた同じ平均粒子径1.0μmの沈降性炭酸カルシウム45部と実施例1で調製したPCC離解物4部及び陽性澱粉溶液を固形分で0.45部、それぞれ別々に添加混合し紙料とした。次いで実施例1と同一の方法で手抄し比較例Bの試料を得た。この試料の填料含有率は20%であった。

【0054】実施例9

実施例8で用いた沈降性炭酸カルシウムを平均粒子径2.0μmの重質炭酸カルシウムとした他は、全て実施例8と同一の方法で凝集物を得た。また、実施例8で調製したと同じバルブスラリー(バルブ固形分100部)に対し、上記凝集物を固形分で45部添加し、アルキルケテンダイマーサイズ剤を固形分で0.05部添加して紙料を得た。この紙料から坪量60g/m²の紙を手抄し、湿紙に7.0kg/m²の圧力をかけて搾水したのち、95℃の平坂ドライヤーで3分間乾燥し、実施例9の試料を得た。この試料の填料含有率は20%であった。

【0055】比較例C

実施例9で用いた重質炭酸カルシウムを平均粒子径 $5.0\mu\text{m}$ の重質炭酸カルシウムとする以外は全て実施例9と同一の方法で試料を得た。この試料の填料含有率は20%であった。この試料を比較例Cとする。

【0056】実施例10~14

実施例8と同一のバルブ100部に、平均粒子径 $0.3\mu\text{m}$ の沈降性炭酸カルシウム(A)と実施例1で調製したPCC離解物(B)の混合比率(A/B)を0.25、0.50、1.0、2.0、および50.0に変化させ、各混合物の填料とPCC離解物の総重量に対

し、0.05パーセントの陽性ポリアクリルアミド(アライドコロイド社製商品名バーコル292)を添加し、5種類の凝集物を作り、各凝集物毎にシート中の填料含有率が10%になるような5種類の手抜きシートを実施例8と同一の方法で作製した。これらの試料を填料とPCC離解物の混合比率の違いにより、それぞれ実施例10、11、12、13、14とする。以上の結果を一括して表6及び表7に示す。

【0057】

【表6】

	填料一次粒子径 (μm)	不透明度 (%)	内部結合強度 ($\text{g} \cdot \text{cm} / \text{cm}^2$)
実施例8	1.0	88	400
比較例A	1.0	75	380
「B	1.0	86	290
実施例9	2.0	83	420
比較例C	5.0	71	400

【0058】

【表7】

	(A/B) (μm)	不透明度 (%)
実施例10	0.27	83
「11	0.48	85
「12	1.0	90
「13	22.0	85
「14	50.0	79

【0059】表6及び表7で不透明度はJIS P-8138に従って測定した値であり、表6の内部結合強度はインターナルボンドテスター(熊谷理機社製)による測定値である。

【0060】実施例15

上質紙(ゼロックス製コピーペーパー)の表面に、実施例1で調製したPCC離解物(但し、PCCの濃度を0.4%とした)をハンドスプレーを用いて噴霧した。そして、これらの紙を緊張下で80℃で3時間乾燥し

た。上質紙の表面にPCCの被膜を形成させることがわかった。形成された被膜の厚さは、平均約 $5\mu\text{m}$ であることが、坪量の変化から推察された。なお、平均厚さの算出のために用いた被膜の比重は、便宜的に1.2とした。以下の実施例でも特に指定しないかぎり、厚さの算出には、この値を用いた。

【0061】実施例16

市販の新聞紙の表面に2流体ノズル型の噴霧装置を用いて、PCC離解物を噴霧した。離解物に含まれるPCCの濃度は、0.2%であった。噴霧後の新聞紙を50℃で乾燥することで、平滑で透明な被膜が新聞紙表面に形成された。形成された被膜は新聞紙からはがれなかった。被膜の厚さは、平均して $15\mu\text{m}$ であった。

実施例17

PCC離解物にカチオン化濃粉0.05%濃度で添加して得た混合液を100℃で30分間攪拌しながら加えた濃粉を糊化した。この混合液をハンドスプレーを用いて、新聞紙の表面に噴霧してから乾燥し、表面に透明の薄い被膜を形成させた。被膜の厚さは平均して $20\mu\text{m}$ であった。

【0062】実施例18

実施例1で調製したPCC離解物を薄手のナイロンタフタの表面に噴霧することで塗布した。これに120℃の気流中で乾燥することで、ナイロンタフタの表面に4種類の被膜を形成したものを得た。塗布前のナイロンタフ

タの重量と塗布乾燥後の重量の差と、塗布された部分の面積から被膜の厚さを計算した結果、表8に示すような厚さが計算された。被膜の比重はすべて便宜的に1.0とした。

【0063】

【表8】

塗布した離解物の種類	被膜の平均厚さ (μm)
(A)	15
(B)	61
(C)	63
(D)	70

【0064】いずれの場合も表面の形状は、平滑であった。被膜を形成させた基材であるナイロンタフタ自体には、親水性はなく、水をはじく性質が認められのに対して、被膜を形成させた場合には、いずれも親水性が付与されているが認められた。

【0065】実施例19

実施例18で調製した被膜を形成させたナイロンタフタを直径4.5mmの円型状に切りとった。これを、直径4.5mmの吸引通過装置に備え付けてから、150mlのn-ブロパノールの真空通過試験を行い、被膜を形成させた場合と、被膜を形成させない場合との通過試験を行った。被膜を形成させない場合には、ナイロンタフタの織り目の隙間を通して、ジエチルエーテルが容易に通過していった。これに対して、4種類の被膜を形成させたいずれの場合も、ナイロンタフタの表面に薄い被膜が形成されているために、ジエチルエーテルの通過からの漏れはほとんど認められなかった。また、いずれの場合も通過面の漏れは観察された。

【0066】実施例20

PCC離解物を、150℃に熱した厚さ3mm、表面積625cm²の鉄板の片面上に、2流体ノズル型の噴霧装置を用いて噴霧した。但し、PCC離解物に含まれるPCCの濃度は、0.1%であった。噴霧を1分毎に5秒ずつ行うことで、鉄板の温度の低下を防止した。最終的に得られた被膜の厚さを、ノギスで測定した結果、9.0~12.0μmであることがわかった。得られた被膜付きの鉄板を10規定の塩酸をいれた大型ガラスデシケータ中に室温で12時間放置することで、塩化水素ガスで暴露試験をした。暴露試験終了後に、被膜の形成されていた側の被膜を剥離してから鉄板表面の観察を行った。その結果、鉄板表面の腐食はほとんどおこっていなかった。これに対して、被膜の形成されていない側の鉄板の表面は、塩化水素ガスで腐食がすすんでいた。PCCの被膜により、塩酸の浸透が阻害されることで、塩化水素ガスの鉄板に対する腐食作用が低減されたものと考えられる。

【0067】実施例21

厚さ150μmのアルミニウム板(長さ5cm、幅5mm)を水中で120℃20分間オートクレーブ処理して、表面にアルミナ層を形成させた。このアルミナ層を形成させたアルミニウム板を80℃に熱しながら、実施例1で調製したPCC離解物をハンドスプレーを用いて、1分間に2秒の間隔で断続的に噴霧することで、アルミニウム板上に被膜を形成させた。被膜の形成は、アルミニウム板の両面ともに行った。このアルミニウム板の内部損失を振動リード法を用いて測定した。結果を表9に示す。

【0068】

【表9】

試料	内部損失 (-)
アルミニウム板	0.0019
アルミナを形成させたアルミニウム板	0.0020
被膜を形成させたアルミニウム板	0.013

【0069】表面に被膜を形成させることで、アルミニウム板の内部損失の値が大きくなることがわかった。内部損失が大きくなるということは、材料の中を伝わる音波エネルギーの減衰が大きくなることを意味する。したがって、このような被膜を内部損失の小さな金属板表面に形成させることで、制振銅板などに応用できる。

【0070】実施例22

ポリエチレン製のシートの上にPCC離解物を噴霧した。噴霧にはハンドスプレーを用いた。但し、離解物に含まれるPCCの濃度は、1.0%とした。それぞれの噴霧塗布したポリエチレンのシートを風乾することで、ポリエチレンシート上に被膜が形成されることがわかった。

【0071】実施例23

実施例1で調製したPCC離解物をエタノールへの懸濁と遠心分離とを繰り返して、水分を完全にエタノールに置換した。次に、これをアセトンに懸濁と遠心分離を繰り返して、アセトン置換物を得た。さらに、これを酢酸エチルに懸濁し遠心分離を繰り返してPCC5%と酢酸エチル95%を含む離解物懸濁液を得た(以下これを離解物EAと称す)。この離解物EA10部にブロックイソシアネート(タケネットB-830、武田薬品製)酢酸ブチル溶液の1部を混合したものを、ナイロンタフタに噴霧しながら被膜を形成させた。これを170℃雰囲気下に3分間放置してイソシアネートの保護基をはずし、イソシアネートとセルロースの水酸基の反応による架橋を行わせた。コントロールとして、ブロックイソシアネートを加えない場合の離解物EAを用いてナイロンタフ

タ上に噴霧を行い被膜を形成させた。コントロールの場合には、水に1時間浸漬することにより被膜の剥離が観察されたが、架橋処理を行った場合には、被膜の剥離が起らなかった。また、ナイロンタフタの冷たくべたつき感のある肌触りから、あたかくさらさらした肌触りに改善された。さらに、架橋処理をおこなった場合のナイロンを洗濯試験(JIS L0217の絵表示の方法103をおこなったところ、洗濯によってPCCの被膜の脱落はなくタフタの風合いに変化が認められなかった。

【0072】実施例24

ポリ酢酸ビニルラテックス懸濁液(市販木工用接着剤)とPCC離解物を遠心分離を用いて濃縮したPCC濃度3%のものを等量ずつ混合した。さらに、この混合液を水で2倍に希釈した。これを、ハンドスプレーを用いて、クラフト紙表面にスプレーしてから、緊張下で50℃で4時間乾燥した。被膜の厚さをノギスを用いて測定したところ、10.5μmであった。

【0073】実施例25

PCC離解物(但し、PCCの濃度0.2%)にポリスチレンラテックス懸濁液(平均粒径0.3μm、シグマ製)を混合した。混合液中のラテックス濃度は、約0.1%であった。これを、2流体ノズル型の噴霧装置を用いて杉板の表面に噴霧した。噴霧後に70℃雰囲気下で乾燥し被膜を形成させた。被膜付きの板を卓上熱プレス機(テスター産業株製)を用いて180℃、10分間、ゲージ圧10気圧で熱プレスした。熱プレスにより、被膜の中に含まれるポリスチレンラテックスがセルロース繊維と融合した。被膜の厚さは、約0.2mmであった。冷却後に水滴を被膜表面に塗布したが、被膜の表面が疎水性になっているおり、水滴が玉状になることが観察された。一方、被膜をつけていない場合には、板の表面が親水性であった。

【0074】実施例26

実施例1で調製したPCC離解物を90℃に加熱した縦10cm、横10cm、厚さ5mmのステンレス板上に断続的に噴霧しながら被膜を形成させた。噴霧の間隔は、2分毎に10秒とした。噴霧回数を調整することで、できる被膜の厚さを調整した。被膜の厚さはノギスで測定した。最終的に、厚さ5mmの被膜を形成させた。被膜は、PCCのフィブリルが密に結着した板状のものであった。PCCのフィブリルが密に結着した板状のものであった。この被膜をステンレス板から剥離後に、短冊状の試験片を調製し、インストロン型の引張試験機を用いて、引張試験を行った。試験片の長さ5cm、幅1cm、引張速度は毎分1cmとした。その結果、破断強度120MPa

ユリに対する薬液の展着状況

、引張弾性率14GPaの板状の被膜が得られていることがわかった。

【0075】実施例27

実施例23で行ったのと同様に遠心分離を用いて、PCC離解物の水をイソプロパノール、酢酸エチル、水が3:2:1の比率で混合した溶媒に置換した。最終的に得られた混合溶媒中に含まれるPCCの含量は、重量%で0.7%であった。このPCC懸濁液を2流体ノズル型の噴霧装置を用いて、80℃に加熱したスライドガラス上に噴霧した。また、比較例として、PCC離解物を遠心分離して得られた0.7%のPCC濃度の離解物懸濁液を同様にスライドガラス板上に噴霧した。それぞれ得られた被膜の厚さは、10μm以下であった。工率顕微鏡で形成された被膜の観察を行ったところ、前者の方法で得られたPCCの被膜が多孔質であるのに対して、後者のものは均一で密な構造であった。

【0076】実施例28

ポリビニルピロリドン2gを実施例1で調製したPCC離解物に溶解させた。この混合液を、実施例5と同様にナイロンタフタ上にスプレーして被膜を形成させた。被膜の形成の結果、ナイロンタフタの通気性が失われていることがわかった。さらに、この被膜付きのナイロンタフタをメタノール中に静かに浸漬して、2日間静置した。さらに、この後メタノールを交換し、再び5日間静置した。ナイロンタフタをメタノールから静かに取り出した後に風乾してから、通気性を調べたところ、被膜が形成されているにもかかわらず、通気性があることがわかった。比較例として、ポリビニルピロリドンを追加せずに被膜を形成させた場合には、同様の処理をしても通気性の被膜がえられなかった。ポリビニルピロリドンを追加した場合に通気性が得られたのは、被膜に含まれていたポリビニルピロリドンがメタノールで溶解除去され、被膜が多孔質のものになったためと考えられる。

【0077】実施例29

2-Methoxy-4H-1,3,2-benzodioxaphosphorin-2-sulfide(商品名サリチオン)を有効成分25%含有する乳剤を、PCCを0.2%含有する実施例1で調製したPCC離解物を80倍に希釈した(以下、薬液(A)とする)。この希釈液を神奈川県川崎市内でユリ、バラに噴霧した。噴霧にはハンドスプレーを用いて3回噴霧した。比較例として希釈を水のみで行った液を用いた(以下、薬液(B))。天気は晴であった。薬液を噴霧後にユリに対する薬液の展着状況を目視で調べた。結果を表10に示す。

【0078】

【表10】

薬液種類 茎、葉に対する展着度合い 薬液だれ

薬液(A)

◎

-

薬液(B)

○

+

展着度合い: ◎均一に展着、○展着するも不均一

薬液だれ: +液だれあり、-液だれまったくなし

【0079】PCCを薬液中に配合して噴霧すること
で、ユリの茎、葉に被膜が形成された結果、薬液の展着
度合いの改善、液だれの防止に役だった。

【0080】同様にバラに薬液を噴霧した。噴霧後約5
時間乾燥させた後に夕方から1時間当たり最高4mm程度
の雨量を観測した。雨中にバラを3時間暴露した後に、
薬液の展着度合いを目視で調べた。薬液(A)の場合には、
降雨後にも被膜が維持され薬液が展着していたのにな
がら、薬液(B)の場合には、薬液が展着していなか
った。

実施例30

山茶花についたチャドクガの幼虫に対してアレスリン、
テトラクロロイソフタルニトリル配合の殺虫・殺菌剤の
スプレー(カダンD、フマキラー製)を噴霧すると同時
に、実施例1で調製したPCC濃度0.2%の離解物を
ハndsプレーを用いて約5秒間噴霧した。両方の噴霧
液の噴霧量はほぼ同量とした。また、比較例として、殺
虫・殺菌剤のスプレーと水を同時に噴霧した。散布後の

チャドクガの様子を肉眼で観察した。その結果、離解物
を用いた場合には散布後チャドクガの体表面にバクテリ
アセルロース被膜が形成された結果、殺虫・殺菌剤がチ
ャドクガによく付着したため、チャドクガの動作が即座
に停止してから死に至った。これに対して、比較例の場
合には、動作が停止せず、チャドクガの幼虫は葉の裏側
に逃走し死に至ったがどうかは確認できなかった。

【0081】実施例31PCC濃度0.2%の離解物
を、2流体ノズル型のスプレーを用いて、断続的に杉板
(幅7cm、長さ35cm、厚さ5mm)に70℃雰囲気下で
噴霧しながら乾燥させ、杉板の全ての表面にまんべん
なく被膜を形成させた。被膜形成後に被膜の厚さをノギ
スで測定した結果0.2~0.5mmであった。被膜付きの
板の弾性率を引張試験で測定した。結果を表11に示
す。

【0082】

【表11】

測定方向	繊維	放射	接線
被膜を形成させた杉板	8.5	2.2	2.0
被膜を形成させなかった杉板	6.9	0.5	0.2

数字の単位は、全てGPa。測定値は、3点の平均値。

【0083】PCCの被膜を形成させた結果、被膜を形
成させない場合と比べて板が著しく補強されることがわ
かった。

【0084】実施例32

PCC離解物を遠心分離を用いてPCCの濃度を2.4
%まで濃縮した。この濃縮物と市販のポスターカラーを
1:1の割合で混合した。この混合液を、ハndsプレー
を用いて、直角に立てたベニヤ板面に噴霧した。その
結果、噴霧液はベニヤ板表面によく展着し、かつ、液だ
れがなかった。乾燥後に形成された塗料を含む被膜は、
ムラがなく均一なものであった。これに対して、ポス
ターカラーと水を1:1に混合して噴霧した場合には、展
着性がわるく、かつ、液だれがあり、乾燥後の塗装面に
ムラが認められた。

実施例33

PCC離解物をハndsプレーを用いて手の甲の部分に
噴霧した。数10分間静置した後に乾燥した被膜が皮膚
上に形成された。そして、この被膜を剥離することで、
手の甲の毛穴の汚れが除去された。また、手の甲に薄く

噴霧することにより、皮膚に密着した被膜が形成され、
手触りがよくなり、皺が伸びることがわかった。

【0085】実施例34

PCC離解物をエタノールへの懸濁と遠心分離と繰り返
して、水分を完全にエタノールに置換した。次に、これ
をアセトンに懸濁と遠心分離を繰り返し、アセトン置換
物を得た。さらに、これを酢酸エチルに懸濁し遠心分離
を繰り返しPCC5%と酢酸エチル95%を含む離解物
懸濁液を得た(以下これを離解物EAと称す)。実施例
1で調製した離解物(B)をナイロンタフタ上に噴霧し
てから乾燥し、被膜を形成させた。この被膜に、プロッ
クイソイソシアネート(タケネットB-830、武田薬
品製)酢酸ブチル溶液の1部と酢酸エチル10部を混合
したものを、ナイロンタフタに噴霧した。これを30分
間密閉容器内に放置後に乾燥させた。そして、170℃
雰囲気下に3分間放置してイソシアネートの保護基をば
ずし、イソシアネートとセルロースの水酸基の反応によ
る架橋を行わせた。コントロールとして、架橋を行わ
せない場合の実験も行った。コントロールの場合には、水

に浸漬して液を攪拌することで、被膜の剥離が観察されたが、架橋処理を行った場合には、被膜の剥離が起きなかった。さらに、架橋処理をおこなった場合のナイロンを、実施例10と同様に洗濯試験(JISL0217の絵表示の方法103)をおこなったところ、洗濯によってPCCの被膜の脱落はなくタフタの風合いに変化が認められなかった。

【0086】実施例35

PCC離解物を用いて皮膚保湿剤の試験を行った。試験方法としては、5名のパネラーが洗顔後同一の化粧水、

下地クリーム、ファンデーション、おしろいの順でメイクをした。メイク後、顔左半分に0.2%PCC水懸濁液をハンドスプレーで2回スプレーし、右半分に水のみをハンドスプレーで2回スプレーした。5分後表6に示す各項目について実使用評価を行った。なお、離解物の場合は各パネラーの評価を記したが、比較例である水のスプレーの評価に関してはパネラー全員が各項目同評価であったので、結果を一括して記した。

【0087】

【表12】

	離解物をスプレー					水のみをスプレー
	1(26)	2(29)	3(32)	4(44)	5(62)	
パネラー()内年齢						
被膜形成能	◎	◎	◎	◎	◎	×
肌への密着性	◎	◎	◎	◎	◎	△
耐水性	◎	◎	◎	◎	◎	—
皮膚への刺激性	◎	◎	◎	◎	◎	◎
化粧もち	◎	○	◎	○	◎	×
しっとり感	◎	◎	◎	◎	○	×
なめらか感	◎	◎	◎	◎	○	×
透明性	◎	◎	◎	◎	◎	—

評価記号 ◎:きわめて良好、○:良好、△:普通、×:不良、—:評価せず

【0088】実施例36

PCC離解物を、同様のパネラーが、洗顔後メイク前に、顔左半分に0.2%PCC水懸濁液をハンドスプレーで2回スプレーし、右半分に水のみをハンドスプレーで2回スプレーした。次に、同一の化粧水、下地クリーム、ファンデーション、おしろいの順でメイクをした。

5分後表7に示す各項目について実使用評価を行った。

離解物の場合は各パネラーの評価を記したが、比較例である水のスプレーの評価に関してはパネラー全員が各項目同評価であったので、結果を一括して記した。

【0089】

【表13】

	離解物をスプレー					水のみを スプレー
	1(26)	2(29)	3(32)	4(44)	5(62)	
バネラー () 内年齢						
被膜形成能	◎	◎	◎	◎	◎	×
肌への密着性	◎	◎	◎	◎	◎	△
皮膚への刺激性	◎	◎	◎	◎	◎	◎
化粧もち	◎	○	◎	○	◎	×
しっとり感	◎	◎	◎	○	○	×
なめらか感	◎	○	◎	◎	○	×
化粧のり	◎	◎	◎	◎	◎	×
透明性	◎	◎	◎	◎	◎	—

評価記号 ◎: きわめて良好、○: 良好、△: 普通、×: 不良、—: 評価せず

【0090】このように、離解物を皮膚にスプレーして被膜を形成させることにより、皮膚からの水分蒸発や乾燥による皺の発生の防止、肌のしっとり感やしなやかさを保持、すでに出来た皺を浅くすることなどが可能になった。さらに、通常のメイクの前、または後にBC水懸濁液をスプレー等で塗布することにより、メイクをそこなう事なく、皮膚の乾燥を防ぐ事ができる。

【0091】実施例37

斜度40%の家屋屋根の上に、土壌面積50cm×50cmを有する栽培ベッドを設置し、屋根の傾斜と平行になるように鹿沼土で満たした。回転式ミキサーで離解処理を

施したPCC3g（乾燥重量）、アルファルファ種子500粒を水1L中に懸濁し、本発明の組成物を調整した。この組成物を前記土壌表面に噴霧し、被膜層を形成させた。2週間後に発芽率を視察し、1ヵ月後に成長度を測定した。単純にアルファルファ種子500粒を水1L中に懸濁したもの（ブランク）として同様に発芽率、成長率を測定した。ただし、これら二つの栽培ベッドは、互いに接触するように並べて設置し、日照時間、雨量等に条件の差はない。結果を表14に示す。

【0092】

【表14】

	発芽率	成長度（平均草丈）
本発明の組成物を 用いた栽培系	85%	9.0cm
対照	43%	5.5cm

【0093】表14の結果より、本発明の組成物は、傾斜した土地にあって種子を安定して保持し発芽させた。また、発芽後の支持性にも優れ、良好な成長も得られた。

【0094】実施例38

実施例1で調製したPCC離解物を水で0.05%に希釈したものを85℃に熱したスライドガラス上にスプレーし乾燥した試料及び常温のスライドガラス上にビベッ

トで滴下した後に85℃で乾燥した試料をそれぞれ、暗視野光学顕微鏡で観察した。スプレーしたPCCはスライドガラス上で均一に分散して乾燥し、被膜を形成しているのに対して、滴下したPCCは不均一に乾燥し凝集体を形成し、被膜を形成していなかった。

【0095】実施例39

PCC離解物を切り花（インパチェンス）にハンドスプレーで全体に3回スプレーしたものと、切り取ったまま

の切り花に水をスプレーしたものを同条件で室内に放置した。その結果切り取り後3時間後には、水のみをスプレー処理した切り花は花びら、葉ともしおれ始めた。これに対して、離解物をスプレー処理した切り花は、花びらと葉の表面に被膜が形成されたために、各部分とも切り取った直後のままでしおれなかった。なお、形成された被膜は透明であった。5時間後には、水のみをスプレー処理した切り花の各部分は完全にしおれたが、離解物をスプレー処理したものは、ひきつづき切り取った直後の形態を保ちしおれていなかった。離解物をスプレー処理した切り花の花びらの一部がしおれ始めたのは切り取り8時間後であった。

【0096】実施例40

0.1%濃度のPCC離解物にカルボキシメチルセルロース（以下CMC、ナカライ化学製）、キサンタンガム（大日本製薬製）を溶解し混合溶液を調製した。それぞれ

の濃度は、0.05%、0.1%とした。この混合液をハンドスプレーを用いて伊紙（アドバンテック東洋 No.2）および、フッ素樹脂繊維の平織りメッシュ（300メッシュ）の表面に噴霧することによりコーティングしてから80℃で乾燥させて表面に被膜を形成させた。この被膜を、105℃、10分間、または、132℃、60分間の条件で乾燥してから熱処理した。熱処理の後に、被膜を基材（伊紙とメッシュ）につけたまま、水に浸漬した。浸漬処理は、300ml容のバッフル付きの三角フラスコで200rpmで攪拌しながら1日間おこなった。浸漬処理被膜の剥離状態を肉眼で観察した。添加物の濃度を0.05%の場合の結果を表15に、添加物の濃度を0.1%の場合の結果を表16に示す。

【0097】

【表15】

加熱乾燥条件	基材材料	添加物	浸漬処理後の剥離性
105℃	伊紙	CMC	剥離片が認められる
		キサンタンガム	"
	メッシュ	CMC	"
		キサンタンガム	"
132℃	伊紙	CMC	ほとんど剥離せず
		キサンタンガム	"
	メッシュ	CMC	"
		キサンタンガム	"

【0098】

【表16】

加熱乾燥条件	基材材料	添加物	浸漬処理後の剥離性
105℃	伊紙	CMC	被膜がほとんど剥離するとともに被膜も伊紙も破壊され繊維層が浮遊
		キサンタンガム	同上
	メッシュ	CMC	被膜がほとんど剥離し被膜の薄片が認められる
		キサンタンガム	同上
132℃	伊紙	CMC	ほとんど剥離せず、伊紙も全く破壊されず
		キサンタンガム	同上
	メッシュ	CMC	同上
		キサンタンガム	同上

【0099】CMC、キサンタンガム共に、105℃乾燥物は、水中で振盪することによって被膜が部分的に剥

離することがわかった。特に、伊紙の場合は、伊紙自体も破れ繊維状となった。一方、132℃処理物は、全く

変化なく、安定な被膜が形成された。

【0100】0.1%濃度のPCCの離解物、0.1%のCMC溶液、及び0.1%のキサンタンガム溶液、更に水を、前記と同様の方法で、紙に被膜を形成させた。被膜形成後に、実施例36と同様に105℃または132℃で熱処理した。この紙を、実施例36と同様の方法で浸漬処理してから、被膜の剥離状況、紙の破壊状況を肉眼で観察した。その結果、105℃乾燥物では、すべて被膜の剥離とともに、紙の破壊がおこった。これに対して、132℃で処理した場合には、水、および、0.1%PCCを塗工したものについては、紙が破壊したが、0.1%CMCやキサンタンガムを塗布したものについては、被膜の剥離や紙の破壊が観察されなかった。

【0101】実施例41

0.1%濃度のPCCの離解物にCMC、および、キサンタンガムを添加して溶解し混合溶液を調製した。添加物の濃度は、PCCに対して順番に20%および50%とした。混合溶液を80℃に保温したポリプロピレン板上にハンドスプレーを用いて噴霧しながら乾燥させて被

乾燥物の加熱の沈降度復元性に対する影響

添加物、添加量	加熱時間 (分)	加熱温度 (℃)			
		80	105	132	160
CMC 20%	5	100%	100%	100%	90%
	10	100%	100%	100%	45%
	20	100%	100%	78%	30%
	40	100%	100%	61%	25%
キサンタンガム 50%	5	100%	100%	90%	71%
	10	100%	100%	81%	66%
	20	100%	100%	75%	53%
	40	100%	100%	70%	40%

%の数字は、すべて遠心沈降度の値。

【0103】

【発明の効果】本発明によって、従来の成形材料を越えた引張り強さ、耐伸性にすぐれた高弾性及び高強度を有し、更に、親水性にすぐれた毒性上問題がなく、強度の向上、粘着の防止、菌体等の漏出防止機能を有する酵

膜を形成させた。この被膜の厚さは100μm程度であった。この被膜をカミソリを用いて剥離して集めてから、表14に示すような種々の条件で熱処理を施して、水中に置いて2分間静置した後に、マグネチックスターラーを用いて1000rpmで30分間攪拌して再懸濁液を調製した。なお、この懸濁液のPCCの濃度は、乾燥前の離解物の濃度と同様の0.1%になるように調整した。得られた懸濁液の遠心沈降度を以下の方法に従って測定した。

遠心沈降度の測定方法

PCC濃度0.2%の懸濁液1.0mlをFalcon製の15mlのチューブにいれたものを3000回転で15分間遠心分離した後に沈降部分の体積の全体に対する比率で表した。沈降度の値が大きいくほど沈降しにくく、分散していることになる。また、沈降度復元率として（乾燥後復水後の離解物の沈降度/乾燥前の離解物の沈降度）の値を用いた。結果を表17に示す。

【0102】

【表17】

素、微生物等の固定化担体に用いることができ、又、導電性、磁性、高絶縁性、熱伝導性、耐候性、耐薬品性などを付与することのできる、微細繊維状セルロースを含有して成る高力学強度素材を提供することができた。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.